

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140337

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 認別記号

C 0 9 B 47/04

67/20

67/46

67/50

G 0 3 G 5/05

1 0 1

F I

C 0 9 B 47/04

67/20

67/46

67/50

G 0 3 G 5/05

L

A

Z

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-241443

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(22)出願日 平成10年(1998)8月27日

(72)発明者 新美 達也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(31)優先権主張番号 特願平9-252907

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(32)優先日 平9(1997)9月2日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(54)【発明の名称】 分散液、電子写真感光体、電子写真方法、電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジ

(57)【要約】

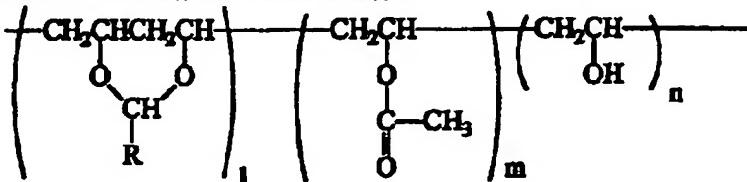
【課題】 高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帶電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真感光体を長期間安定して作製できる分散液及び前記特性を維持したまま、耐摩耗性を向上した電子写真感光体を提供すること

【解決手段】 Cu K $\alpha$ の特性X線(波長1.514 Å)に対するブレック角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンを含有する分散液において、該分散液にアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする分散液。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するプラグ角 $2\theta$ の最大回折ピークが $27.2 \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニンを含有する分散液において、該分散液にアセチル化度が $4m o 1\%$ 以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする分散液。



2

\*微とする分散液。

【請求項2】 前記ポリビニルアセタールが下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1記載の分散液。

【化1】

… (1)

(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を、l、m、nは組成比を表わす。)

【請求項3】 前記ポリビニルアセタールが上記一般式(1)において、Rがプロピル基のみであることを特徴とする請求項2記載の分散液。

【請求項4】 前記ポリビニルアセタールの重量平均分子量が100000以上であることを特徴とする請求項1記載の分散液。

【請求項5】 前記塗工液に含有される溶媒が少なくとも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒の群より選ばれる1種を含有することを特徴とする請求項1～4何れか記載の塗工液。

【請求項6】 導電性支持体上に少なくとも感光層を設け、該感光層中に少なくともCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するプラグ角 $2\theta$ の最大回折ピークが $27.2 \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニンを含有する電子写真感光体において、該感光層にアセチル化度が $4m o 1\%$ 以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 前記ポリビニルアセタールが前記一般式(1)で表され、式中の置換基Rがプロピル基のみであることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記ポリビニルアセタールの重量平均分子量が100000以上であることを特徴とする請求項6又は7記載の電子写真感光体。

【請求項9】 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなることを特徴とする請求項6～8何れか記載の電子写真感光体。

【請求項10】 上記電子写真感光体の電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖およびまたは側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項9記載の電子写真感光体。

【請求項11】 電子写真感光体に、少なくとも帶電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰り返し行う電子写真方法において、該電子写真感光体が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するプラグ角 $2\theta$ の最大回折ピークが $27.2 \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が $4m o 1\%$ 以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする請求項1記載の電子写真方法。

※ $m o 1\%$ 以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真方法。

【請求項12】 少なくとも帶電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するプラグ角 $2\theta$ の最大回折ピークが $27.2 \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が $4m o 1\%$ 以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置。

【請求項13】 少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するプラグ角 $2\theta$ の最大回折ピークが $27.2 \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が $4m o 1\%$ 以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定のX線回折スペクトルを与えるフタロシアニンを含有する分散液ならびにそれを用いた電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真方法および電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行う光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンターのみならず通

20

およびアセチル化度が $4m o 1\%$ 以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定のX線回折スペクトルを与えるフタロシアニンを含有する分散液ならびにそれを用いた電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真方法および電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行う光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンターのみならず通

3

常の複写機にも応用され所謂デジタル複写機が開発されている。又、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため今後その需要性が益々高まっていくと予想される。

【0003】光プリンターの光源としては現在のところ小型で安価で信頼性の高い半導体レー（LD）や発光ダイオード（LED）が多く使われている。現在よく使われているLEDの発光波長は660nmであり、LDの発光波長域は近赤外光領域にある。このため可視光領域から近赤外光領域に高い感度を有する電子写真感光体の開発が望まれている。

【0004】電子写真感光体の感光波長域は感光体に使用される電荷発生物質の感光波長域によってほぼ決まってしまう。そのため従来から各種アゾ顔料、多環キノン系顔料、三方晶形セレン、各種フタロシアニン顔料等多くの電荷発生物質が開発されている。それらの内、チタニルフタロシアニン（TiOPcと略記される）は600~800nmの長波長光に対して高感度を示すため、光源がLEDやLDである電子写真プリンターやデジタル複写機用の感光体用材料として極めて重要かつ有用である。

【0005】一方、カールソンプロセスおよび類似プロセスにおいてくり返し使用される電子写真感光体の条件としては、感度、受容電位、電位保持性、電位安定性、残留電位、分光特性に代表される静電特性が優れていることが要求される。とりわけ、高感度感光体についてはくり返し使用による帶電性の低下と残留電位の上昇が、感光体の寿命特性を支配する多くの感光体で経験的に知られており、チタニルフタロシアニンもこの例外ではない。従って、チタニルフタロシアニンを用いた感\*

10

20

30

4

\*光体の繰り返し使用による安定性は未だ十分とはいえない、その技術の完成が熱望されていた。また、これら特徴を持った感光体を長期的に安定に作製可能な分散液が要望されていた。

#### 【0006】

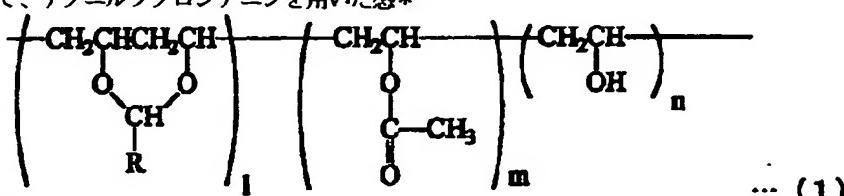
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帶電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真感光体を提供することにある。また、前記特徴を持った感光体を長期間安定して作製できる分散液を提供することにある。本発明の別の目的は、前記特性を維持したまま、耐摩耗性を向上した電子写真感光体を提供することにある。本発明の別の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帶電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真方法を提供することにある。本発明の別の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帶電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジを提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決しようとする手段】本発明によれば、

(1) CuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するブレグ角2θの最大ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンを含有する分散液において、該分散液にアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする分散液、(2) 前記ポリビニルアセタールが下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記(1)の分散液、

#### 【化2】



(式中、Rは炭素数1~5のアルキル基を、l、m、nは、組成比を表わす。) (3) 前記ポリビニルアセタールが上記一般式(1)において、Rがプロピル基のみであることを特徴とする前記(2)記載の分散液、(4) 前記ポリビニルアセタールの重量平均分子量が10000以上であることを特徴とする前記(1)記載の分散液、(5) 前記塗工液に含有される溶媒が少なくとも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒の群れより選ばれる1種を含有すること特徴とする前記(1)~(4) 何れか記載の塗工液、(6) 導電性支持体上に少なくとも感光層を設け、該感光層中に少なくともCuK $\alpha$ の特性X線（波長1.514Å）に対するブレグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°に※50なくともトリアリールアミン構造を主鎖および/また側

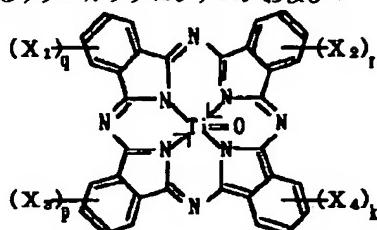
※あるチタニルフタロシアニンを含有する電子写真感光体において、該感光層にアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする電子写真感光体、(7) 前記ポリビニルアセタールが前記一般式(1)で表され、式中の置換基Rがプロピル基のみであることを特徴とする前記(6)記載の電子写真感光体、(8) 前記ポリビニルアセタールの重量平均分子量が100000以上であるを特徴とする前記(6)又は(7)記載の電子写真感光体、(9) 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成から成ることを特徴とする前記(6)~(8)何れか記載の電子写真感光体、(10) 上記電子写真感光体の電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および/また側

鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする前記(9)記載の電子写真感光体、(11)電子写真感光体に、少なくとも帶電、画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰り返し行う電子写真方法において、該電子写真感光体が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線(波長1.514Å)に対するプラグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真方法、(12)少なくとも帶電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段および電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線(波長1.514Å)に対するプラグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ、各々が提供される。

\*アセチル化度が4mo1%以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置、(13)少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が少なくともCuK $\alpha$ の特性X線(波長1.514Å)に対するプラグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ、各々が提供される。

【0008】本発明で用いられる、チタニルフタロシアニン顔料の基本構造は次の一般式(2)で表わされる。

【化3】



..... (2)

(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>は各々独立に各種ハロゲン原子を表し、p、q、r、kは各々独立的に0~4の数字を表す)

【0009】TiOPcの合成法や電子写真特性に関する文献としては、例えば特開昭57-148745号公報、特開昭59-36254号公報、特開昭59-44054号公報、特開昭59-31965号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報などが挙げられる。また、TiOPcには種々の結晶系が知られており、特開昭59-49544号公報、特開昭59-41616959号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-196067号公報、特開昭64-17066号公報等に各々結晶形の異なるTiOPcが開示されている。本発明者らは、電荷発生層に含有されるバインダー樹脂に着目し、上記課題を解決すべく感光体のくり返し使用後の静電特性・分散性・保存性に関して鋭意検討を行い、本発明を完成するに至った。

【0010】目的とする結晶形(プラグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニン)を得る方法は、合成過程において公知の方法による方法、洗浄・精製過程で結晶を変える方法、特に結晶変換工程を設ける方法が挙げられる。さらに結晶変換工程をもうける方法の中には溶媒、機械的な負荷による一般的な変換法並びに、チタニルフタロシアニンを硫酸中にて溶解せしめ、この溶液を水に注ぎ得られる無

30

※定形結晶を経て上記変換をおこなう硫酸ベースティング法が挙げられる。

【0011】上述したように、高感度を示すTiOPcを用いた感光体でもカールソンプロセスおよび類似プロセスにおいてくり返し使用した場合、帶電性的低下と残留電位の上昇を生じ、感光体の寿命を決定していた。本発明者らは、TiOPcの結晶型に着目し、この課題を解決すべく感光体のくり返し使用後の静電特性に関して検討を行った結果、前述の特定のバインダー樹脂を含有する分散液を用いた場合に、上記物性のくり返し特性が優れたものになることを確認し、本発明を完成した。

【0012】以下、本発明を図面に沿って説明する。図1は、本発明に用いられる電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体31上に、電荷発生材料と電荷輸送材料を主成分とする単層感光層33が設けられている。

40

【0013】図2、図3は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層35と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層37とが、積層された構成をとっている。

【0014】導電性支持体31としては、体積抵抗10<sup>10</sup>Ω·cm以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、ある

50

いは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体31として用いることができる。

【0015】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な接着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性支持体31として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる接着樹脂には、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と接着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0016】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体31として良好に用いることができる。

【0017】次に感光層について説明する。感光層は単層でも積層でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層35と電荷輸送層37で構成される場合から述べる。

【0018】電荷発生層35は、電荷発生材料として上述した特定のX線回折スペクトル（プラグ角 $2\theta$ の最大回折ピークが $27.2 \pm 0.2^\circ$ にあるチタニルフタロシアニン）を示すTiOPcを主成分とする層である。

【0019】電荷発生層35は、前記TiOPcを必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にポールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0020】必要に応じて電荷発生層35に用いられる

接着樹脂としては、前記（1）式でアセチル化度が4m o 1%以上好ましくは4m o 1%~10.0m o 1%程度のポリビニルアセタールが良好に用いられる。また、前記（1）式中の置換基Rは炭素数1~5のアルキル基であるが、プロピル基であるものが特に良好に用いられる。更に、該ポリビニルアセタールの重量平均分子量が100000以上あるものは特に良好に用いられる。接着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。

【0021】電荷発生層35には、上述した特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPcの他にその他の電荷発生材料を併用することも可能であり、その代表として、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ベリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系総合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。

【0022】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレー塗工法、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層35の膜厚は、0.01~5μm程度が適当であり、好ましくは0.1~2μmである。

【0023】電荷輸送層37は、電荷輸送物質および接着樹脂を適当な溶剤に溶解しない分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0024】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質がある。電荷輸送物質としては、例えばクロルアニル、プロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0025】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニカルバゾールおよびその誘導体、ポリーアカルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ビレン-ホル

9

ムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルビレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、9-アステリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ビレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0026】結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フ\*

10

\* エノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0027】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5~100  $\mu\text{m}$  程度とすることが好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトニンなどが用いられる。

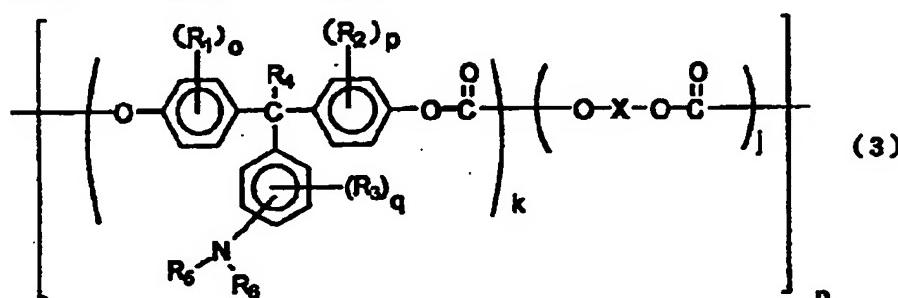
10

【0028】また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、トリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、(3)~(12)式で表される高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し、具体例を示す。

20

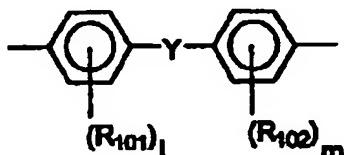
【0029】

【化4】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、R<sub>4</sub>は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、o、p、qはそれぞれ独立して0~4の整数、k、jは組成を表し、0.1≤k≤1、0≤j≤0.9、nは繰り返し単位数を表し5~5000の整数である。Xは脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表される2価基を表す。

【化5】



※式中、R<sub>101</sub>、R<sub>102</sub>は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。

1、mは0~4の整数、Yは単結合、炭素原子数1~12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、-O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CO-O-Z-O-CO- (式中Zは脂肪族の2価基を表す。) または、

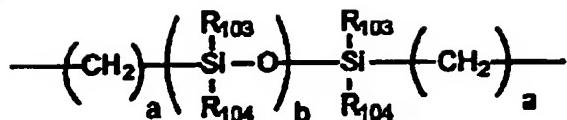
【化6】

(7)

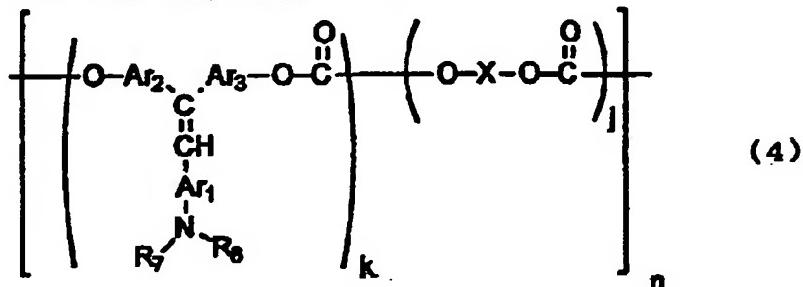
特開平11-140337

11

12

式中、aは1~20の整数、bは1~2000の整数、 \*<sub>104</sub>は、それぞれ同一でも異なってよい。】R<sub>103</sub>、R<sub>104</sub>は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。ここで、R<sub>101</sub>とR<sub>102</sub>、R<sub>103</sub>とR<sub>104</sub>は同一又は異なるアリレン基を表す。】

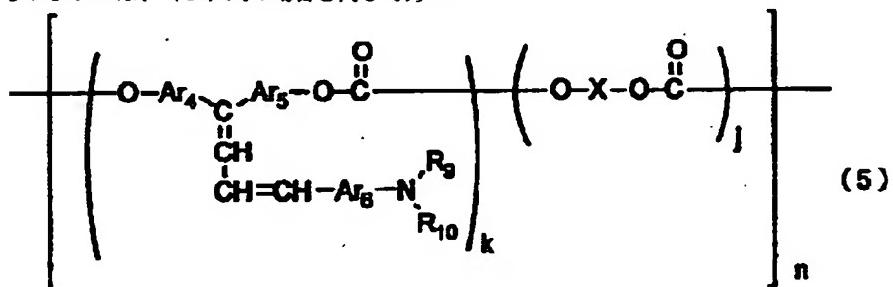
【化7】



(4)

(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、 \*ある。)Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じである。】

【化8】

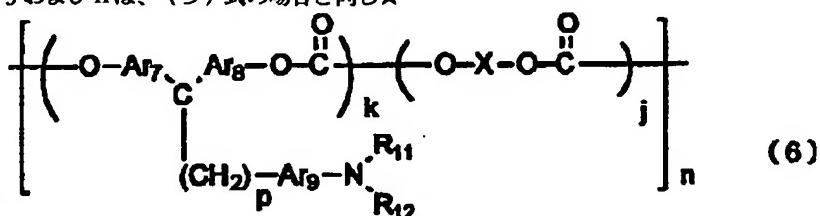


(5)

(式中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じ★である。】

30 【化9】

を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じ★

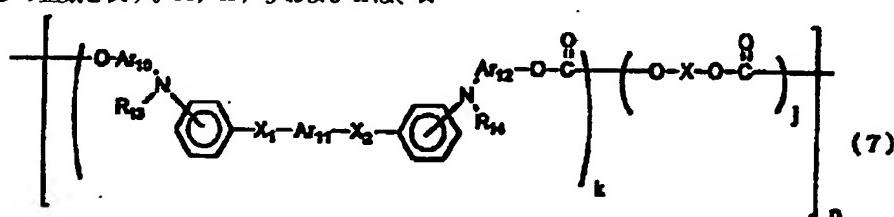


(6)

(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、Ar<sub>7</sub>、Ar<sub>8</sub>、Ar<sub>9</sub>は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、★(3)式の場合と同じである。】

40 【化10】

pは1~5の整数を表す。X、k、jおよびnは、★



(7)

(式中、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は置換もしくは無置換のエチレン基、又はAr<sub>10</sub>、Ar<sub>11</sub>、Ar<sub>12</sub>は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jお

◆50

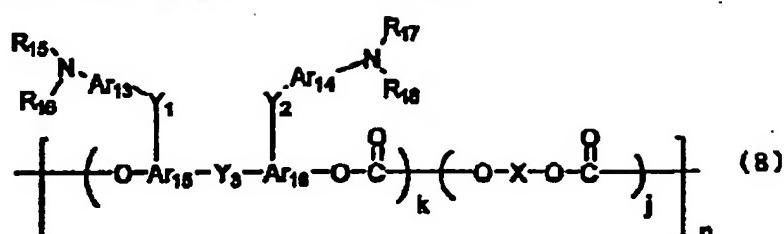
置換もしくは無置換のビニレン基を表す。】

13

よりnは、(3)式の場合と同じである。)

14

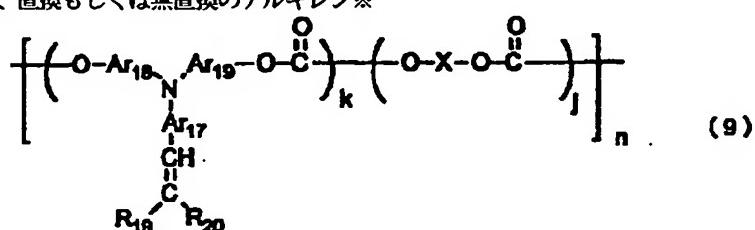
\* \* 【化11】



(式中、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>は置換もしくは無置換 10※エーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同のアリール基、Ar<sub>13</sub>、Ar<sub>14</sub>、Ar<sub>15</sub>、Ar<sub>16</sub>は同一  
又は異なるアリレン基、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>は単結合、置換  
もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換の  
シクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレン※

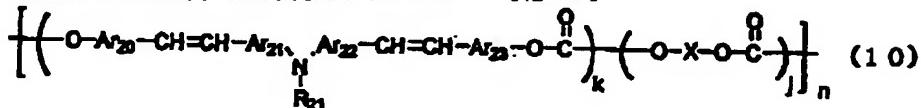
一であっても異なっていてもよい。X、k、jおよびn  
は、(3)式の場合と同じである。)

【化12】



(式中、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>は水素原子、置換もしくは無置換の  
アリール基を表し、R<sub>19</sub>とR<sub>20</sub>は環を形成していてもよ  
い。Ar<sub>17</sub>、Ar<sub>18</sub>、Ar<sub>19</sub>は同一又は異なるアリレン★ ★基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同  
じである。)

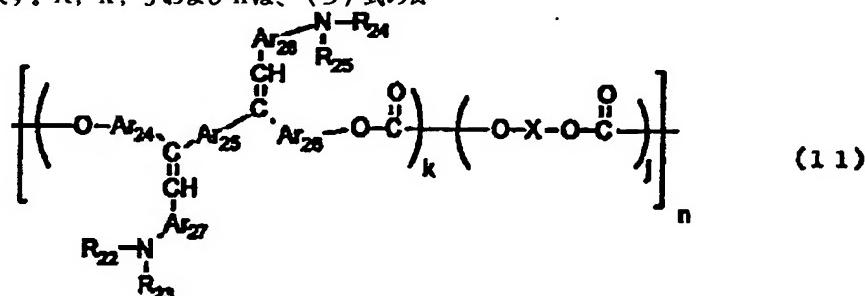
【化13】



(式中、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>は置換もしくは無置換のアリール  
基、Ar<sub>20</sub>、Ar<sub>21</sub>、Ar<sub>22</sub>、Ar<sub>23</sub>は同一又は異なる 30  
アリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の★ ★  
場合と同じである。)

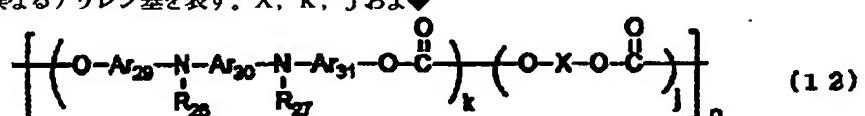
【化14】

アリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の★ ★



(式中、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>は置換もしくは無置換  
のアリール基、Ar<sub>24</sub>、Ar<sub>25</sub>、Ar<sub>26</sub>、Ar<sub>27</sub>、Ar  
28は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよ◆◆  
びnは、(3)式の場合と同じである。)

【化15】



(式中、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>は置換もしくは無置換のアリール  
基、Ar<sub>29</sub>、Ar<sub>30</sub>、Ar<sub>31</sub>は同一又は異なるアリレン  
基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同  
じである。)

【0030】本発明において電荷輸送層37中に可塑剤  
やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジ

15

ブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般的の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結合樹脂に対して0~30重量%程度が適当である、レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどのシリコーンオイル類や、側鎖にパーカロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結合樹脂に対して、0~1重量%が適当である。

【0031】次に感光層が単層構成33の場合について述べる。上述した特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPcを結合樹脂中に分散した感光体が使用できる。単層感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結合樹脂を適当な溶剤に溶解しないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。さらに、この感光層には上述した電荷輸送材料を添加した機能分離タイプとしても良く、良好に使用できる。また、必要により、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0032】結合樹脂としては、前記一般式(1)で表わされるポリビニルアセタールを含み、かつ先に電荷輸送層37で挙げた結合樹脂を用いるほかに、電荷発生層35で挙げた結合樹脂を混合して用いてもよい。もちろん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用できる。結合樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0~190重量部が好ましくさらに好ましくは50~150重量部である。単層感光層は、電荷発生物質、結合樹脂を必要ならば電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコートなどで塗工して形成できる。単層感光層の膜厚は、5~100μm程度が適当である。

【0033】本発明の電子写真感光体には、導電性支持体31と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布すると、一般的の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてよい。

【0034】これらの下引き層は前述の感光層の如く適

16

当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を陽極酸化にて設けたものや、ポリバラキシリレン(バリレン)等の有機物やSiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ITO, CeO<sub>2</sub>等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5μmが適当である。

【0035】本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。保護層に使用される材料としてはABS樹脂、AC-S樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコーン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される、なお保護層の厚さは0.1~10μm程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C, a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【0036】本発明においては感光層と保護層との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは0.05~2μm程度が適当である。

【0037】次に図面を用いて本発明の電子写真方法ならびに電子写真装置を詳しく説明する。

【0038】図4は、本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範囲に属するものである。

【0039】図4において、感光体1は導電性支持体上に特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPc感光層が設けられてなる。感光体1はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであって

も良い。帶電チャージャー3、転写前チャージャー7、転写チャージャー10、分離チャージャー11、クリーニング前チャージャー13には、コロトロン、スコロトロン、固体帶電器（ソリッド・ステート・チャージャー）、帶電ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

【0040】転写手段には、一般に上記の帶電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。

【0041】また、画像露光部5、除電ランプ2等の光源には、蛍光灯、タンクステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【0042】かかる光源等は、図4に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【0043】さて、現像ユニット6により感光体1上に現像されたトナーは、転写紙9に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体1上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ14およびブレード15により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれるこもあり、クリーニングブラシにはファーブラシ、マグファーブラシを始めとする公知のものが用いられる。

【0044】電子写真感光体に正（負）帶電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0045】図5には、本発明による電子写真プロセスの別の例を示す。感光体1は特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPc感光層を有しており、駆動ローラ2a, 22bにより駆動され、帶電器3による帶電、光源24による像露光、現像（図示せず）、帶電器10を用いる転写、光源26によるクリーニング前露光、ブラシ15によるクリーニング、光源28による除電が繰返し行なわれる。図6においては、感光体21（勿論この場合は支持体が透光性である）に支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0046】以上の図示した電子写真プロセスは、本発\*

\*明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図5において支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。

【0047】一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。

【0048】以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帶電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図6に示すものが挙げられる。感光体1は、導電性支持体上に特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPc感光層を有してなるものである。

#### 【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。まず、実施例に用いるチタニルフタロシアニン顔料の具体的な合成例を述べる。

（合成例）フタロジニトリル52.5部と1-クロロナフタレン400部を攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン19部を滴下する。滴下終了後、徐々に200°Cまで昇温し、反応温度を190°C～210°Cの間に保ちながら5時間攪拌して反応を行った。反応終了後、放冷し130°Cになったところ熱時ろ過し、ついで1-クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80°Cの热水で数回洗浄した後、乾燥し42.2部の粗チタニルフタロシアニン顔料を得た。得られた热水洗浄処理した粗チタニルフタロシアニン顔料のうち6部を96%硫酸100gに3～5°C下攪拌、溶解し、ろ過した。得られた硫酸溶液を氷水3.5リットル中に攪拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得た。このウェットケーキに1.2-ジクロロエタン150部を加え、室温下2時間攪拌したのち、メタノール250部をさらに加え攪拌、ろ過した。これをメタノール洗浄し、さらに乾燥してチタニルフタロシアニン顔料4.9部を得た。

【0050】得られたチタニルフタロシアニン顔料についてのX線回折スペクトルを以下に示す条件で測定した。

19

20

走査速度 1°/分 走査範囲 3° ~ 40° 時定数 2秒

【0051】合成例により得られたチタニルフタロシア \*いることが分かる。

ニン顔料のX線回折スペクトルを図7に示す。得られた 【0052】実施例1

チタニルフタロシアニン顔料はブラッグ角 2θ の最大回 下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ 折ピークが 27.2° ± 0.2° にある結晶形を有して\* れを分散液1とする)。

前記のチタニルフタロシアニン粉末 3部  
ポリビニルアセタール 2部(アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)  
(重量平均分子量 105000)

メチルエチルケトン 160部

【0053】実施例2 ※れを分散液2とする)。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ ※

前記のチタニルフタロシアニン粉末 3部  
ポリビニルアセタール 2部(アセチル化度 5.5mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)  
(重量平均分子量 110000)

メチルエチルケトン 160部

【0054】比較例1 ★れを分散液3とする)。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ ★

前記のチタニルフタロシアニン粉末 3部  
ポリビニルアセタール 2部(アセチル化度 2.5mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)  
(重量平均分子量 107000)

メチルエチルケトン 160部

【0055】比較例2 ☆れを分散液4とする)。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ ☆

前記のチタニルフタロシアニン粉末 3部  
ポリビニルアセタール 2部(アセチル化度 2mo1%、置換基Rはプロピル基とメチル基が  
2対1mo1比)  
(重量平均分子量 103000)

メチルエチルケトン 160部

【0056】実施例3 ◆れを分散液5とする)。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ ◆

前記のチタニルフタロシアニン粉末 3部  
ポリビニルアセタール 1部(アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)  
(重量平均分子量 105000)

酢酸n-ブチル 110部

【0057】実施例4 40\*れを分散液6とする)。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ \*

前記のチタニルフタロシアニン粉末 3部  
ポリビニルアセタール 1部(アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)  
(重量平均分子量 150000)

酢酸n-ブチル 110部

【0058】実施例5 ※れを分散液7とする)。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ ※

前記のチタニルフタロシアニン粉末 3部  
ポリビニルアセタール 1部

21

22

(アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)  
 (重量平均分子量 80000)

酢酸n-ブチル

110部

## 【0059】実施例6

\*れを分散液8とする。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ\*)

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 前記のチタニルフタロシアニン粉末            | 5部   |
| ポリビニルアセタール                  | 2部   |
| (アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ) |      |
| (重量平均分子量 105000)            |      |
| テトラヒドロフラン                   | 170部 |
| イオン交換水                      | 5部   |

## 【0060】実施例7

\*れを分散液9とする。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ\*)

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 前記のチタニルフタロシアニン粉末            | 5部   |
| ポリビニルアセタール                  | 2部   |
| (アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ) |      |
| (重量平均分子量 150000)            |      |
| テトラヒドロフラン                   | 170部 |
| イオン交換水                      | 5部   |

## 【0061】実施例8

20★れを分散液10とする。

下記組成の分散液をポールミリングにより作製した(こ★)

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 前記のチタニルフタロシアニン粉末            | 5部   |
| ポリビニルアセタール                  | 2部   |
| (アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ) |      |
| (重量平均分子量 80000)             |      |
| テトラヒドロフラン                   | 170部 |
| イオン交換水                      | 5部   |

【0062】尚、上記実施例1~8および比較例1~2で作製した分散液の作製条件(分散方式・分散条件)は全て同一である。このようにして作製した分散液1~1~30結果もあわせて表1に示す。

0の平均粒径を(株)堀場製作所CAPA500にて測定【表1】

|       | 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) | 1ヶ月後の分散液の状態                 |
|-------|------------------------|-----------------------------|
| 分散液1  | 0.31                   | 良好                          |
| 分散液2  | 0.28                   | 良好                          |
| 分散液3  | 0.66                   | 粒子がかなり沈降している                |
| 分散液4  | 0.79                   | 粒子がかなり沈降している                |
| 分散液5  | 0.42                   | 良好                          |
| 分散液6  | 0.43                   | 良好                          |
| 分散液7  | 0.39                   | 粒子がごくわずかに沈降している<br>(問題ない程度) |
| 分散液8  | 0.48                   | 良好                          |
| 分散液9  | 0.50                   | 良好                          |
| 分散液10 | 0.48                   | 粒子がごくわずかに沈降している<br>(問題ない程度) |

【0063】表1より分散液1、2、5、6、8、9、10は、粒径も小さく、保存後においても安定した分散液であることがわかる。

◆電鍍ニッケル・ベルト上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、積層感光体を作製した。

## 【0064】実施例9~10および比較例3~4

◆

〔下引き層塗工液〕

|            |     |
|------------|-----|
| 二酸化チタン粉末   | 15部 |
| ポリビニルブチラール | 6部  |

23

2-ブタノン

〔電荷発生層塗工液〕先述の分散液1~4をそれぞれ用\*\*いた。

〔電荷輸送層塗工液〕

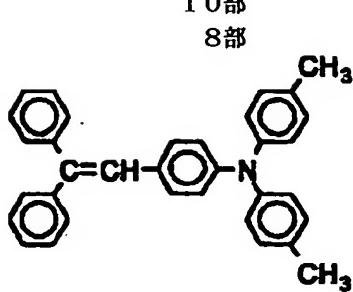
ポリカーボネート

下記構造式の電荷輸送物質

【化16】

※ ※

10



塩化メチレン

【0065】このようにしてなる電子写真感光体を図6に示す電子写真プロセス(ただし、クリーニング前露光は無し)に装着し、画像露光光源を780mの半導体レーザー(ポリゴン・ミラーによる画像書き込み)として、現像直前の感光体の表面電位が測定できるように表★

80部

★面電位計のプローブを挿入した。連続して5000枚の印刷を行い、その時の画像露光部と画像非露光部の表面電位を初期と5000枚後に測定した。結果を表2に示す。

【表2】

|       | 使用した  | 表面電位(初期) |        | 表面電位(5000枚後) |        |
|-------|-------|----------|--------|--------------|--------|
|       |       | 分散液      | 画像非露光部 | 画像露光部        | 画像非露光部 |
| 実施例9  | 分散液-1 | -863     | -110   | -844         | -103   |
| 実施例10 | 分散液-2 | -858     | -108   | -843         | -105   |
| 比較例3  | 分散液-3 | -831     | -106   | -652         | -96    |
| 比較例4  | 分散液-4 | -822     | -98    | -550         | -82    |

【0066】表2より、実施例9~10の電子写真感光体は繰り返し使用後にも、安定した表面電位を維持していることがわかる。

☆輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥して各々0.2μmの電荷発生層、20μmの電荷輸送層を形成し、本発明の

30 電子写真感光体を作製した。

【0067】実施例11~13および比較例5~6アルミニウムシリンダー表面を陽極酸化処理した後封孔処理を行った。この上に、下記電荷発生層塗工液、電荷☆

〔電荷発生層塗工液〕先述の分散液3~7をそれぞれ用いた。

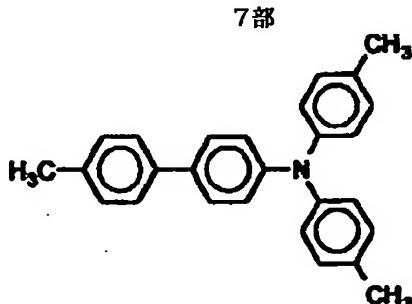
〔電荷輸送層塗工液〕

下記構造式の電荷輸送物質

【化17】

◆ ◆

40



7部

ポリカーボネート

10部

塩化メチレン

80部

【0068】実施例14~16および比較例7~8実施例11~13および比較例5~6に用いた分散液を室温暗所にて1ヶ月静置保存し、それぞれ実施例11~13および比較例5~6と同様に感光体を作製した。

\* 【0069】このようにしてなる電子写真感光体を図7に示す電子写真用プロセスカートリッジに装着した後、画像形成装置に搭載した。ただし、画像露光光源を780mの半導体レーザー(ポリゴン・ミラーによる画像書

\*50 0mの半導体レーザー(ポリゴン・ミラーによる画像書

き込み)とした。連続して3000枚の印刷を行い、初期及び3000枚目の画像を評価した。結果を表3に示す。  
【表3】

|       | 使用した分散液   | 初期画像   | 3000枚画像 |
|-------|-----------|--------|---------|
| 実施例11 | 分散液5      | 良好     | 良好      |
| 実施例12 | 分散液6      | 良好     | 良好      |
| 実施例13 | 分散液7      | 良好     | 良好      |
| 比較例5  | 分散液3      | 良好     | 地汚れの発生  |
| 比較例6  | 分散液4      | 良好     | 地汚れの発生  |
| 実施例14 | 分散液5(保存後) | 良好     | 良好      |
| 実施例15 | 分散液6(保存後) | 良好     | 良好      |
| 実施例16 | 分散液7(保存後) | 良好     | 良好      |
| 比較例7  | 分散液8(保存後) | 地汚れの発生 | 地汚れの発生  |
| 比較例8  | 分散液4(保存後) | 地汚れの発生 | 地汚れの発生  |

【0070】表3より分散液5~7を用いた場合(実施例11~13、14~16の感光体)には、繰り返し使用後および分散液保存後にも良好な画像が得られることがわかる。

#### 【0071】実施例17

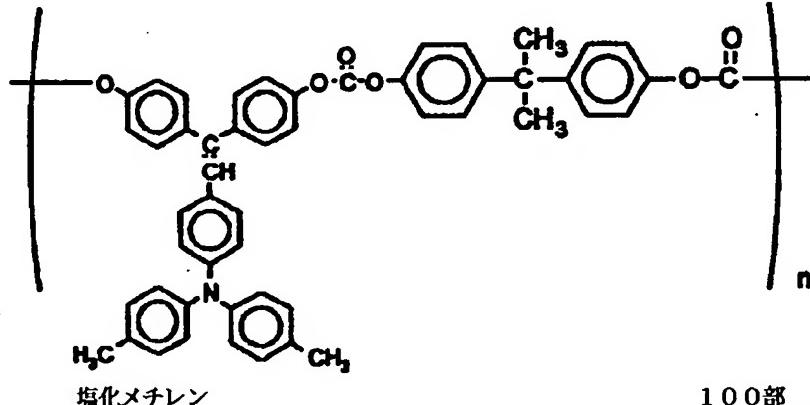
実施例9における支持体を電鍍ニッケル・ベルトからア※

(電荷輸送層塗工液)

下記構造式の高分子電荷輸送物質

10部

#### 【化18】



100部

#### 【0073】実施例19

★外は、実施例17と全く同様に感光体を作製した。

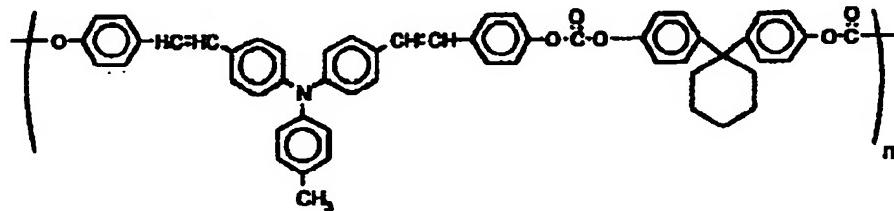
実施例17の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変えた以★

(電荷輸送層塗工液)

下記構造式の高分子電荷輸送物質

10部

#### 【化19】



100部

【0074】上記の実施例17~19の各電子写真感光体を図5に示す電子写真プロセスに装着し(ただし、画像露光源を780nmに発光を持つLDとした)、連続して一万枚の印刷を行い、その時の画像を初期と一枚後に評価した。また、電荷輸送層の膜厚の変化(減少量)を測定した。結果を表4に示す。

☆繰りして一万枚の印刷を行い、その時の画像を初期と一万枚後に評価した。また、電荷輸送層の膜厚の変化(減少量)を測定した。結果を表4に示す。

【表4】

|        | 画像(初期) | 画像(1万枚目)                           | 膜厚減少量<br>(ミクロン) |
|--------|--------|------------------------------------|-----------------|
| 実施例1.1 | 良好     | ごくわずかに黒ずみ<br>(ただし、問題にな<br>るほどではない) | 3.1             |
| 実施例1.2 | 良好     | 良好                                 | 1.4             |
| 実施例1.3 | 良好     | 良好                                 | 1.6             |

【0075】表4から実施例1.8~1.9の電子写真感光 10\* ある。

体は特に優れた耐摩耗性を示していることがわかる。

【0076】

【発明の効果】本発明によれば、特定のX線回折スペクトルを与えるチタニルフタロシアニンと特定のバインダー樹脂を用いることによって、これを使用した感光体において高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帶電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真感光体が提供される。また、長期の保存によっても上述の安定した特性を維持できる分散液が提供される。また、前記特性を維持したまま、耐摩耗性を向上した電子写真感光体が提供される。また、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帶電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真方法が提供される。さらに、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帶電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジが提供され \* 20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる電子写真感光体の模式断面図

【図2】本発明で用いられる別の電子写真感光体の模式断面図

【図3】本発明で用いられる更に別の電子写真感光体の模式断面図

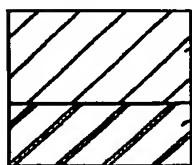
【図4】本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図

【図5】本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図

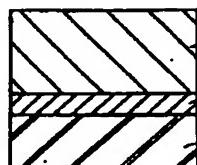
【図6】本発明の代表的な電子写真装置を説明するための概略図

【図7】本発明の合成例により得られるチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトル

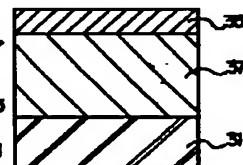
【図1】



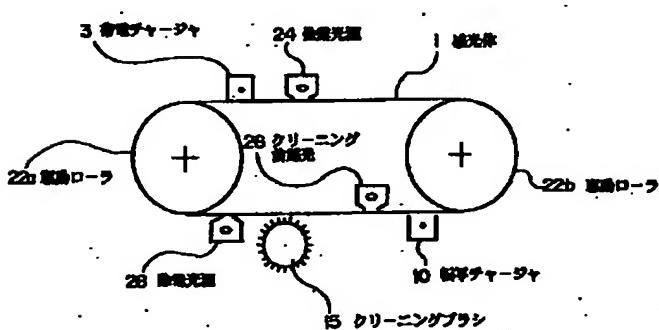
【図2】



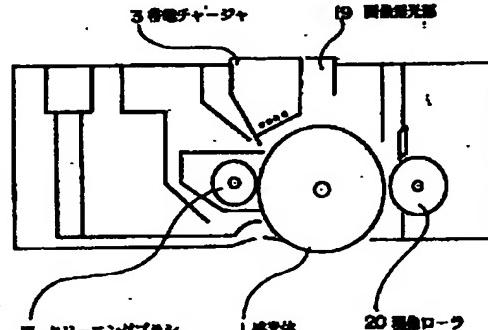
【図3】



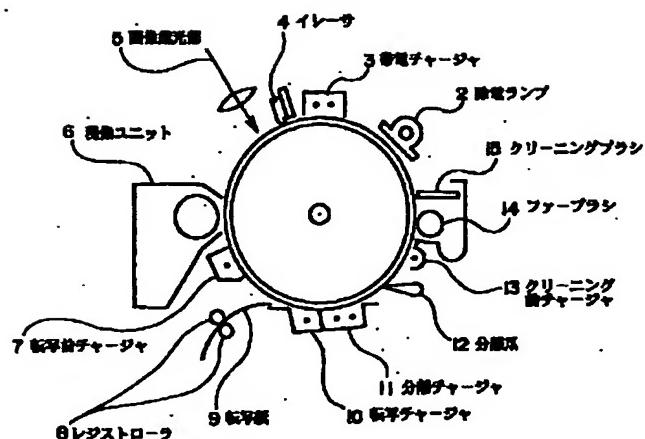
【図5】



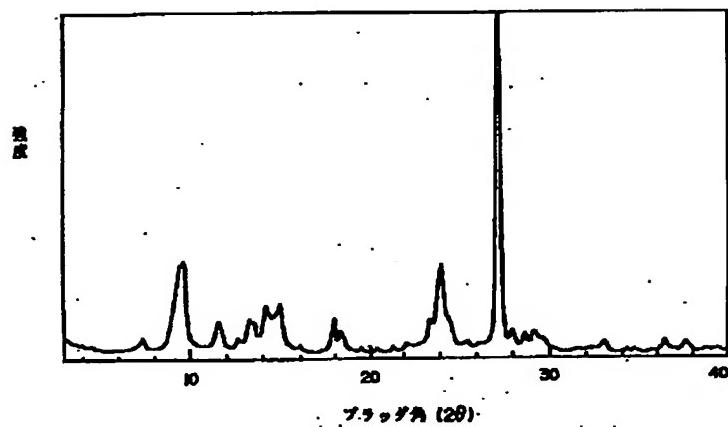
【図6】



【図4】



【図7】




---

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | F I               |
|---------------------------|-------|-------------------|
| G 03 G 5/05               | 1 0 2 | G 03 G 5/05 1 0 2 |
| 5/06                      | 3 1 2 | 5/06 3 1 2        |
|                           | 3 7 1 | 3 7 1             |
| 15/02                     | 1 0 1 | 15/02 1 0 1       |